

|                     |  |
|---------------------|--|
| Requested document: | <a href="#">JP2000281732 click here to view the pdf document</a> |
|---------------------|--|

## **POLYMERIZED LATEX FOR MOISTUREPROOF PAPER, COMPOSITION FOR MOISTUREPROOF PAPER AND MOISTUREPROOF PAPER COATED THEREBY**

Patent Number: JP2000281732  
Publication date: 2000-10-10  
Inventor(s): IZAWA YUTAKA; MORI HIDEKAZU  
Applicant(s): NIPPON ZEON CO LTD  
Requested Patent: ☐ [JP2000281732](#)  
Application Number: JP19990088007 19990330  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F279/02; C08K3/22; C08K3/34; C08L51/04; D21H19/58  
EC Classification:  
Equivalents:

---

### **Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition excellent in moistureproof and disaggregation at reusing by preparing a composite structural polymerized latex through polymerization of a monomer mixture comprising aromatic vinyl monomers and the like which gives a polymer having a specified Tg in the presence of a polymerized latex having a specific Tg obtained by polymerization of a monomer mixture comprising aliphatic conjugated diolefinic monomers.

**SOLUTION:** In the presence of a polymerized latex having Tg of less than 0 deg.C obtained by polymerizing 20-70 pts. of a mixture composed of 40-100 wt.% (hereinafter %) of an aliphatic diolefinic monomer, 0-35% of an ethylenic unsaturated monomer containing acidic groups and 0-60% of other copolymerizable olefinic monomers, a composition is a composite structured polymerized latex obtained by polymerization of a monomer mixture of 80-30 pts.wt. which gives a polymer having Tg of less than 10-50 deg.C comprising 25-75% of an aromatic vinyl monomer, 15-50% of an aliphatic conjugated diolefinic monomer, 5-35% of an ethylenic unsaturated monomer containing acidic groups and 0-55% of other copolymerizable olefinic monomers.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-281732  
(P2000-281732A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>     | 識別記号                       | F I            | テマコード* (参考)                                       |
|-------------------------------|----------------------------|----------------|---|
| C 0 8 F 2/9/02                |                            | C 0 8 F 279/02 | 4 J 0 0 2   |
| C 0 8 K 3/22                  |                            | C 0 8 K 3/22   | 4 J 0 2 6   |
| 3/34                          |                            | 3/34           | 4 L 0 5 5   |
| C 0 8 L 51/04                 |                            | C 0 8 L 51/04  |   |
| D 2 1 H 19/58                 |                            | D 2 1 H 19/58  |   |
| 審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁) |                            |                |   |
| (21) 出願番号                     | 特願平11-88007                | (71) 出願人       | 000229117<br>日本ゼオン株式会社<br>東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 |
| (22) 出願日                      | 平成11年 3 月30日 (1999. 3. 30) | (72) 発明者       | 井澤 裕<br>神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号<br>日本ゼオン株式会社川崎工場内 |
|                               |                            | (72) 発明者       | 森 英和<br>神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号<br>日本ゼオン株式会社川崎工場内 |
|                               |                            | 最終頁に続く         |   |

(54) 【発明の名称】 防湿性紙用重合体ラテックス、防湿性紙用組成物及びこれを塗被して成る防湿性紙

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 防湿性紙用重合体ラテックス及びその重合体ラテックスと顔料とを含有する防湿性紙用組成物の製造。

【解決手段】 脂肪族共役ジオレフィン系単量体 40～100 重量%、エチレン系不飽和カルボン酸を 0～35 重量%、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体 0～60 重量% から成る単量体混合物 (A) 20～70 重量部を重合して得られる重合体ラテックスの存在下に、脂肪族共役ジオレフィン系単量体 15～50 重量%、芳香族ビニル単量体 25～75 重量%、酸基含有エチレン性不飽和単量体 5～35 重量%、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体 0～55 重量% から成る単量体混合物 (B) 80～30 重量部 [但し、(A) + (B) = 100 重量部である。] を重合してなる複合構造重合体ラテックスと顔料とを含有する防湿性紙用組成物及びその防湿性紙用組成物を塗工してなる防湿性紙。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族共役ジオレフィン系単量体40～100重量%、酸基含有エチレン性不飽和単量体0～35重量%、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体0～60重量%から成る単量体混合物であって、これを重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃未満である単量体混合物(A)20～70重量部を重合して得られる重合体ラテックスの存在下に、脂肪族共役ジオレフィン系単量体15～50重量%、芳香族ビニル単量体25～75重量%、酸基含有エチレン性不飽和単量体5～35重量%、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体0～55重量%から成る単量体混合物であって、これを重合して得られる重合体のガラス転移温度が10℃以上、50℃未満である単量体混合物(B)80～30重量部〔但し、(A)+(B)=100重量部である。〕を重合してなる複合構造重合体ラテックスであることを特徴とする防湿性紙用重合体ラテックス。

【請求項2】 請求項1に記載の防湿性紙用重合体ラテックスと顔料とを含有する防湿性紙用組成物。

【請求項3】 請求項2に記載の防湿性紙用組成物を塗工してなる防湿性紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防湿性紙用重合体ラテックス、それを含有して成る防湿性紙用組成物及びこの防湿性紙用組成物を塗工してなる防湿性紙に関する。更に詳しくは、防湿性と易解離性を高度にバランスさせた防湿性紙用重合体ラテックス、それを用いてなる防湿性紙用組成物及びこの防湿性紙用組成物を塗工してなる防湿性紙に関する。

【0002】

【従来の技術】新聞原紙やコピー用紙等は、外部の湿気を吸収しやすく、吸湿した新聞原紙やコピー用紙を用いて新聞印刷やコピーを行うと、吸湿により生じた弛みが原因で印刷トラブルや製品外観の低下を起す。このため、これらの印刷用紙は、通常、専用の防湿性紙で包装して輸送、保管される。この防湿性紙は、通常、防湿性の高いワックスとバインダーとしての重合体ラテックスとを配合してなる防湿剤組成物を、原紙に塗布することによって得られる。

【0003】防湿性紙の防湿性は、防湿剤組成物中のワックスの使用量を増やすと向上するが、ワックスを多量に使用した防湿性紙は、これを故紙として回収して再利用しようとしても、防湿性紙内への水の浸透がワックスによって妨げられて紙の繊維間の結合力が低下せず、繊維の絡みが解消されない結果、容易に離解しない。このために、得られる再生紙は、未離解物が多く存在する低品質のものとなる。これから、防湿性紙は再生紙の原料としては不適とされ、専ら産業廃棄物として焼却され

てきた。

【0004】ところが、近年、省資源、環境汚染防止及び産業廃棄物削減が叫ばれ、防湿性紙にも再生利用が要求されるようになり、これに伴って、防湿性紙の離解性改良が求められている。

【0005】この離解性の改良要求に対して、ワックスの中で離解性を阻害しないものを用いる方法が考えられる。例えば、特開昭50-36711号公報には、特定の組成のパラフィンワックスを含むエマルジョンを原紙上に塗布する方法が提案されている。しかし、この方法では、離解性の改良が十分ではなく、他方、防湿性は、却って低下した。

【0006】他の改良法として、例えば、特定構造のプロピレン系重合体(特開平6-330497号公報)やステアリン酸エステル(特開平8-144192号公報)等のワックス以外の防湿性物質の使用が提案されている。しかし、これらの方法でも離解性の改良は未だ不十分であり、更に、防湿性を目標の水準に保つためには、同時に防湿性物質の使用割合の増加や塗布量の増加等が必要である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑み、防湿性に優れ、しかも、それを故紙から再利用するに際しては優れた離解性を示す防湿性紙を得ることを目的とする。また、本発明は、そのような防湿性紙の製造に用いる防湿性紙用組成物及びそのための重合体ラテックスを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本出願人は、先に特定の組成の単量体から得られる、特定のテトラヒドロフラン不溶分とガラス転移温度とを有する重合体ラテックスを用いれば、これをバインダーとして用いて得られる防湿性紙の防湿性と離解性をバランスさせることができること、この重合体の表面に結合した酸基量等が特定の範囲にあるものはより好適であることを見出したが(特願平10-314748号公報)、本発明者らが更に研究を進めた結果、特定の方法で調製したラテックスを使用することによって、より高度な防湿性と離解性とのバランスを達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明によれば、脂肪族共役ジオレフィン系単量体40～100重量%、酸基含有エチレン性不飽和単量体0～35重量%、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体0～60重量%から成る単量体混合物であって、これを重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃未満である単量体混合物(A)20～70重量部を重合して得られる重合体ラテックスの存在下に、脂肪族共役ジオレフィン系単量体15～50重量%、芳香族ビニル単量体25～75重量%、酸基含有エチレン性不飽和単量体5～35重量%、

及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体0～55重量%から成る単量体混合物であって、これを重合して得られる重合体のガラス転移温度が10℃以上、50℃未満である単量体混合物(B)80～30重量部〔但し、(A)+(B)=100重量部である。〕を重合してなる複合構造重合体ラテックスであることを特徴とする防湿性紙用重合体ラテックスが提供される。

【0010】また、本発明によれば、上記防湿性紙用重合体ラテックスと顔料とを含有する防湿性紙用組成物が提供される。

【0011】更に、本発明によれば、上記の防湿性紙用組成物を塗工してなる防湿性紙が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の防湿性紙用重合体ラテックスは、特定の組成の単量体を重合して得られる重合体ラテックス(以下、「第1段階重合体ラテックス」ということがある。)の存在下で、特定の組成の単量体混合物を重合(以下、「第2段階重合」ということがある。)して得られる重合体のラテックス(以下、「複合構造重合体ラテックス」ということがある。)であることが特徴である。

【0013】本発明でいう複合構造重合体ラテックスは、ラテックスを構成する重合体粒子が組成が相異なる2種以上の重合体部分を有するものであれば、特に限定されない。複合構造の具体例としては、いわゆる多層構造、だるま型構造、金平糖型構造等を挙げることができる。これらの複合構造において、相異なる2種以上の重合体が画然と分離している必要はなく、一部において相互に貫入しているような構造であってもよい。

【0014】第1段階重合体ラテックスは、脂肪族共役ジオレフィン系単量体40～100重量%、酸基含有エチレン性不飽和単量体0～35重量%、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体0～60重量%から成る単量体混合物であって、これを重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃未満である単量体混合物(以下、「第1段階単量体混合物」ということがある。)を重合して得られる重合体ラテックスである。

【0015】第1段階重合体ラテックスの製造に用いる脂肪族共役ジオレフィン系単量体は、特に限定されないが、その具体例としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及びクロロプレン等を挙げることができる。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの脂肪族共役ジオレフィン系単量体のうち、1,3-ブタジエンが好ましい。

【0016】第1段階重合体ラテックスの製造に用いる脂肪族共役ジオレフィン系単量体の量は、第1段階重合体ラテックスの製造に用いる全単量体の40～100重

量%、好ましくは40～65重量%である。脂肪族共役ジオレフィン系単量体の量が40重量%未満の場合には、複合構造重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物の塗膜が硬くなるため防湿性紙の折り曲げられた部分の防湿性が低下する。

【0017】第1段階重合体ラテックスの製造に用いる酸基含有エチレン性不飽和単量体は、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有するエチレン性不飽和単量体であれば特に限定されない。これらの酸基含有エチレン性不飽和単量体の具体例としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、エチレン性不飽和スルホン酸単量体、エチレン性不飽和リン酸単量体等が挙げられる。

【0018】カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ブテントリカルボン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルなどの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物が挙げられる。

【0019】スルホン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和スルホン酸；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、3-スルホプロパン(メタ)アクリル酸エステル、ビス(3-スルホプロピル)イタコン酸エステル等が挙げられる。

【0020】リン酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンリン酸等が挙げられる。

【0021】これらの酸基含有エチレン性不飽和単量体はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩として用いることができる。また、これらの酸基含有エチレン性不飽和単量体は、単独で、又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0022】これら酸基含有エチレン性不飽和単量体の中でも、カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体が好ましく、中でも $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸が更に好ましい。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸の中ではメタクリル酸が好ましい。

【0023】第1段階重合体ラテックスの製造に用いる酸基含有エチレン性不飽和単量体の量は、第1段階重合体ラテックスの製造に用いる全単量体の0～15重量

％、好ましくは2～10重量％である。15重量％を超える場合は、重合時の安定性が低下し、又は、粘度が高くなる。

【0024】第1段階重合体ラテックスの製造に用いる、脂肪族共役ジオレフィン系単量体及び酸基含有エチレン性不飽和単量体と共重合可能な他のオレフィン系単量体としては、例えば、芳香族ビニル単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸誘導体系単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体、架橋性単量体などが挙げられる。

【0025】芳香族ビニル単量体は、特に限定されないが、その具体例としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げることができる。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの芳香族ビニル単量体のうち、スチレンが好適である。

【0026】 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和酸誘導体系単量体としては、例えば、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体等が挙げられる。

【0027】 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体は、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸又は $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和多価カルボン酸の、ハロゲン等の置換基を有していてもよい各種アルコールとのエステルである。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸テトラフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシエトキシエチル、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸エステル；マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、マレイン酸ジエチル等の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸ジエステル；等が挙げられる。

【0028】 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、フマロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、 $\alpha$ -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられる。

【0029】 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸アミド単量体の具体例としては、例えば、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル

アミド系単量体が挙げられる。

【0030】架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン等の共役ジビニル化合物；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリレート化合物が挙げられる。

【0031】これら共重合可能なその他の単量体は2種類以上を併用してもよい。

【0032】第1段階重合体ラテックスの製造に用いる、脂肪族共役ジオレフィン系単量体及び酸基含有エチレン性不飽和酸単量体と共重合可能な他のオレフィン系単量体の使用量は、第1段階重合体ラテックスの製造に用いる全単量体の60重量％以下、好ましくは55重量％以下である。この使用量が60重量％を超えると、得られる重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物の塗膜が硬くなり、僅かな力でひび割れを起こし易くなるため、防湿性紙の防湿性が低下する。

【0033】本発明の第1段階重合体ラテックスの製造に用いる単量体混合物は、それを重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃以下であることが必要である。このガラス転移温度は、好ましくは-10℃以下である。このガラス転移温度が0℃よりも高いと、本発明の複合構造重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物の塗膜は、ひびが入り易いものとなり、防湿性紙の防湿性が低下する。

【0034】本発明の複合構造重合体ラテックスは、第1段階重合体ラテックスの存在下に、脂肪族共役ジオレフィン系単量体15～50重量％、芳香族ビニル単量体25～70重量％、酸基含有エチレン性不飽和単量体5～35重量％、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体0～55重量％から成る単量体混合物であって、これを重合して得られる重合体のガラス転移温度が10℃以上、50℃以下、好ましくは10℃以上、30℃以下である単量体混合物（以下、「第2段階単量体混合物」ということがある。）を重合することによって得られる。このガラス転移温度が10℃未満の場合は、得られる複合構造重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物の塗膜が柔軟で緻密な塗膜となるため、防湿性紙の離解性が低下する。他方、50℃を超える場合には、複合構造重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物の塗膜が非常に脆くなるため、塗膜にひびが入り易くなり、防湿性紙の防湿性が低下する。

【0035】第2段階重合に使用する脂肪族共役ジオレフィン系単量体としては、第1段階重合体ラテックスの製造に使用するものと同様のものを使用することができる。これらの脂肪族共役ジオレフィン系単量体のうち、1,3-ブタジエンが好ましい。脂肪族共役ジオレフィン系単量体の量は、第2段階重合に使用する全単量体の

15～50重量%、好ましくは20～45重量%である。15重量%未満の場合には、得られる複合構造重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物が成膜しにくくなるため防湿性紙の防湿性が低下する。50重量%を超える場合には、塗膜が柔軟になり、更に、接着強度が強くなりすぎて、防湿性紙の離解性が低下する。

【0036】第2段階重合に使用する芳香族ビニル単量体の量は、第2段階重合に使用する全単量体の25～70重量%、好ましくは30～65重量%である。芳香族ビニル単量体の量が25重量%未満の場合には、得られる複合構造重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物の塗膜が柔軟になり、更に、接着強度が強くなりすぎて、防湿性紙の離解性が低下する。70重量%を超える場合には、塗膜が硬くなり、僅かな力でひび割れを起こし易くなるため、防湿性紙の防湿性が低下する。

【0037】第2段階重合体ラテックスの製造に用いる芳香族ビニル単量体は、特に限定されない。その具体例としては、第1段階重合体の製造に用い得るものと同様のものを挙げることができる。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。これらの芳香族ビニル単量体のうち、スチレンが好適である。

【0038】第2段階重合に使用する酸基含有エチレン性不飽和単量体としては、第1段階重合体ラテックスの製造に使用するものと同様のものを使用することができる。これら酸基含有エチレン性不飽和単量体の中でも、カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体が好ましく、中でも $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸が更に好ましい。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸の中ではメタクリル酸が好ましい。

【0039】第2段階単量体混合物における酸基含有エチレン性不飽和単量体の含有量は、第2段階重合に使用する全単量体の5～35重量%、好ましくは10～30重量%である。含有量が上記範囲より低い場合は、防湿性紙の防湿性及び離解性が低下する。又、逆に多い場合は、離解性はよいが、防湿性が低下する。更に、含有量が上記範囲を外れる場合には、重合安定性が低下し、また、35重量%を超える場合は、粘度が高くなるという問題も生じる。

【0040】本発明の複合構造重合体ラテックスにおいて、第1段階単量体混合物と第2段階単量体混合物の比率は、重量比で、20/80～70/30の範囲であることが必要である。第2段階単量体混合物の比率が上記範囲を外れて低い場合は、防湿性紙の離解性が低下するという問題が生じ、逆に上記範囲を外れて高い場合は、得られる複合構造重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物の塗膜が硬くなり、ひび割れが生じ易くなるという問題が生じる。この第1段階単量体混合物と第2段階単量体混合物の比率は、好ましくは、25/75～65/35である。

【0041】本発明の防湿性紙用重合体ラテックスは、

これを構成する複合構造重合体のテトラヒドロフラン不溶分（以下、「THF不溶分」という。）が70重量%以上であることが好ましい。これが70重量%未満では、重合体ラテックスを用いて得られる防湿性紙用組成物の塗膜が緻密になるので離解性が低下する。THF不溶分の好ましい範囲は、70～95重量%である。

【0042】本発明の防湿性紙用重合体ラテックスは、ラテックスを構成する複合構造重合体の表面に結合又は吸着した酸基量（以下、「表面酸基量」という。）と該複合構造重合体ラテックスの水相中の酸基量（以下、「水相酸基量」という。）との合計（以下、「総酸基量」という。）がある。）が、塩酸当量換算で、重合体1g当り0.4～3.5ミリ当量であることが好ましく、重合体1g当り0.6～3.5ミリ当量であれば更に好ましい。この総酸基量が0.4ミリ当量未満又は3.5ミリ当量を超える場合には、防湿性紙の防湿性が低下する。

【0043】上記総酸基量を上記範囲内に制御するための方法は特に限定されないが、通常、主として、重合に使用する酸基含有エチレン性不飽和単量体の種類、使用量又は重合反応系への添加時期等を調整することにより行う。そのほか、乳化剤又は重合開始剤の種類又は使用量；重合系のpH等を調整する方法を併用することが可能である。

【0044】複合構造重合体の表面の酸基量は、塩酸当量換算で、重合体1g当り0.4ミリ当量以上が好ましい。0.4ミリ当量未満の場合には、防湿性が低下する。

【0045】防湿性に優れた防湿性紙を得るには、表面酸基量を多くし、且つ水相中酸基量を少なくすることが好ましい。表面酸基量が同じであっても、水相酸基量が多い方が防湿性紙の防湿性が劣る。

【0046】表面酸基量を多くするには、第1段階単量体混合物における酸基含有エチレン性不飽和単量体として比較的親水性の大きいものを使用する、第2段階単量体混合物における酸基含有エチレン性不飽和単量体の使用量を多くする、第2段階単量体混合物における酸基含有エチレン性不飽和単量体として比較的親水性の小さいものを使用する等の方法が例示される。

【0047】他方、水相中の酸基量を少なくするには、酸基含有エチレン性不飽和単量体として比較的親水性の小さいものを使用する、第1段階単量体混合物における酸基含有エチレン性不飽和単量体の使用量を多くする等の方法が例示される。

【0048】表面酸基量を多くし、且つ水相酸基量を少なくするためには、結局、第1段階重合及び第2段階重合における酸基含有エチレン性不飽和単量体の種類、使用量及び比率を調整して最適化することが必要である。

【0049】本発明の防湿性紙用重合体ラテックスは、それに含まれる水溶性成分の量が、重合体ラテックスの

全固形分に対して3重量%以下であることが好ましく、2.5重量%以下であることが更に好ましい。水溶性成分の量は、複合構造重合体の塗膜を通過する水蒸気量と相関するので、この量が多すぎると防湿性紙の防湿性が低下する。

【0050】本発明の防湿性紙用重合体ラテックスの粒径は、通常、0.08~0.3 $\mu$ mである。

【0051】第1段階重合体ラテックスの存在下で第2段階単量体混合物の乳化重合を行うに際して、第1段階重合体ラテックスを別途製造した後、これを別の反応容器に移して第2段階単量体混合物の重合を行ってもよいが、第1段階単量体混合物の乳化重合に引き続いて同一の反応容器で第2段階単量体混合物の乳化重合を行ってもよい。このとき、第2段階単量体混合物の重合開始時における第1段階単量体混合物の重合転化率は、70%以上であることが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。この重合転化率が低すぎる場合は、重合安定性に問題があるほか、優れた防湿性と離解性をあわせ持つ防湿性紙用組成物を得ることが出来ない。

【0052】第2段階重合終了時における第1段階単量体混合物及び第2段階単量体混合物を合わせた全単量体の最終重合転化率は、90%以上であることが好ましく、95%以上であることが更に好ましく、98%以上であることが最も好ましい。この重合転化率が低すぎる場合は、残留単量体の除去等の操作が必要となる。

【0053】本発明において、第1段階単量体混合物又は第2段階単量体混合物を乳化重合する場合の条件については、特に限定はなく、公知の各種方法を採用できる。

【0054】第1段階単量体混合物又は第2段階単量体混合物のそれぞれの添加方法としては、例えば、各単量体混合物全量を一括して添加する方法、各単量体混合物を連続的にまたは断続的に添加する方法、各単量体混合物の一部を一括添加して特定の重合転化率まで反応させた後、残りの各単量体混合物を連続的にまたは断続的に添加する方法等が挙げられ、いずれの方法を採用してもよいが、第1段階単量体混合物の重合では、単量体混合物全量を一括して添加して重合する方法が、防湿性と離解性との高度なバランスのうえで好ましい。また、第2段階単量体混合物の重合では、第1段階重合体ラテックスの存在下、第2段階単量体混合物を連続的、または、断続的に添加する方法が防湿性と離解性との高度なバランスのうえで好ましい。なお、各単量体混合物を連続的または断続的に添加する場合において、各単量体混合物の組成は一貫して同じであっても逐次変化させてもよい。

【0055】また、第1段階重合体ラテックスの製造にあたって、シード重合法を採用することができる。シードラテックスの単量体組成は特に限定されず、第1段階重合体の組成と同じであっても異なってもよい。また、用いるシードラテックスの粒子径及び使用量は、目

的に応じて適宜選定すればよい。

【0056】重合温度は特に限定されないが、第1段階重合体ラテックスの製造は、通常、5~80℃、好ましくは5~50℃で行なう。また、第2段階単量体混合物の重合温度は、通常、5~90℃である。

【0057】本発明の防湿性紙用重合体ラテックスの製造に用いる乳化剤は、特に限定されない。その具体例としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、高級アルコールの硫酸エステル塩等のアニオン系乳化剤；ポリエチレングリコールアルキルエーテル型、ポリエチレングリコールアルキルエステル型、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル型等のノニオン系乳化剤；アニオン部分として、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、りん酸塩又はりん酸エステル塩等を、カチオン部分として、アミン塩又は第4級アンモニウム塩等を持つ両性界面活性剤等を挙げることができる。

【0058】乳化剤の使用割合は、第1段階単量体混合物及び第2段階単量体混合物の合計に対して、通常、0.05~2重量%、好ましくは0.05~1重量%である。第1段階単量体混合物及び第2段階単量体混合物の重合時も、それぞれの単量体に対して、上記範囲で使用するのが好適である。

【0059】本発明の防湿性紙用重合体ラテックスの製造に用いる重合開始剤は、特に限定されない。その例としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過リン酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；*tert*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、*tert*-ブチルクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、アゾビスイソ酪酸メチル等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらの重合開始剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することができる。また、過酸化物開始剤は、重亜硫酸ナトリウム等の還元剤と組み合わせて、レドックス系重合開始剤として使用することもできる。

【0060】重合開始剤の使用割合は、第1段階単量体混合物及び第2段階単量体混合物の合計に対して、通常、0.1~5重量%であり、好ましくは0.5~3重量%である。使用する重合開始剤の全量を第1段階単量体混合物の重合時に添加することも、一部を第1段階単量体混合物の重合時に使用し残部を第2段階単量体混合物の重合時に添加することも可能である。添加方法とし

ては、第1段階単量体混合物の重合、第2段階単量体混合物の重合のそれぞれにおいて、一括添加、連続的添加、分割添加のいずれをも採用することができる。

【0061】本発明の防湿性紙用重合体ラテックスの製造に際して、ラテックスの製造に通常使用される、分子量調整剤、分散剤、キレート剤等の副資材を適宜使用することができる。これらの種類、使用量とも特に限定されない。

【0062】分子量調整剤の具体例としては、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー； $\epsilon$ -ドデシルメルカプタン、 $n$ -ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等のハロゲン化炭化水素；テトラエチルチウラムダイサルファイド、ジペンタメチレンチウラムダイサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンダイサルファイド等の含硫黄化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種類以上組み合わせて併用することもできる。

【0063】本発明の防湿性紙用重合体ラテックスには、通常、ラテックスに添加されるpH調整剤、防臭剤、防腐剤、香料、分散剤等を添加することができる。これらの各添加剤は、複合構造重合体ラテックスの重合後の任意の時期に添加すればよい。

【0064】本発明の防湿性紙用組成物は、本発明の防湿性紙用重合体ラテックスと顔料とを含有して成る。

【0065】本発明の防湿性紙用組成物に用いる顔料は、特に限定されない。その具体例としては、例えば、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、サチンホワイト、シリカ、タルク、雲母、硫酸バリウム等の無機顔料；プラスチックピグメント、バインダーピグメント等の有機顔料が挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0066】顔料の使用量は、防湿性紙用重合体ラテックスの固形分100重量部に対して、通常、10～500重量部、好ましくは30～300重量部である。

【0067】本発明の防湿性紙用組成物には、必要に応じてワックスを添加することができる。

【0068】用いることができるワックスの具体例としては、例えば、パラフィンワックス、キャンデリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス、セレスインワックス、ペトロラクタム、フィシャー・トロプシェワックス、ポリエチレンワックス、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、硬化ひまし油、流動パラフィン、ステアリン酸アミドなどが挙げられる。これらの中でもパラフィンワックスが好ましい。これらのワックスは2種類以上を混合して用いることもできる。

【0069】ワックスの使用量は、通常、防湿性紙用重合体ラテックスの固形分100重量部に対して50重量

部以下である。ワックスの使用量が50重量部を超える場合には、防湿性紙の離解性が低下する。

【0070】本発明の防湿性紙用組成物の固形分濃度は、特に限定されないが、通常、30～70重量%、好ましくは40～70重量%である。

【0071】本発明の防湿性紙は、前記の防湿性紙用組成物を原紙上に塗工し、その後、所望ならば、通常、50℃以上で乾燥することによって得る。

【0072】本発明の防湿性紙に用いる原紙は、特に限定されず、機械パルプ、化学パルプ、古紙パルプ等のパルプからなる原紙を用いることができる。また、原紙の坪量は特に限定されないが、通常、40～220g/m<sup>2</sup>のものが使用される。

【0073】本発明の防湿性紙用組成物を塗工する方法は、特に限定されず、例えば、ブレードコーター、ロールコーター、ブラシコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビヤコーター、ショートドウェルコーターなどを用いて行う。

【0074】本発明の防湿性紙の塗工量は、特に限定されないが、通常、乾燥重量で、片面10～40g/m<sup>2</sup>、好ましくは15～35g/m<sup>2</sup>である。塗工量が10g/m<sup>2</sup>未満の場合には、複合構造重合体ラテックスを使用して得られる塗膜が薄くなって水蒸気が通過し易くなり、十分な防湿効果を得ることができない。一方、40g/m<sup>2</sup>を超える場合には、離解性が低下する。

【0075】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中における部及び%は、特に言及がない限り、重量基準であり、重合体ラテックスの重量は固形分換算である。

【0076】〔重合体ラテックスの評価方法〕重合体のTHF不溶分、ガラス転移温度及び表面酸基量並びに重合体ラテックスの水相酸基量及び水溶性成分の量の測定方法は下記のとおりである。

【0077】(THF不溶分) 水平に保たれたガラス板に、乾燥後のフィルムの厚さが約0.3mmとなるように、pH7の重合体ラテックスを流延し、温度23℃、相対湿度65%に保たれた恒温恒湿室内で48時間自然乾燥させる。得られたフィルムを約2mm×約2mmの大きさに裁断し、その約0.3gを80メッシュ金網で作製した籠(重量:A)に精秤(重量:B)して入れる。これを200ミリリットルガラスビーカーに入れ、テトラヒドロフラン100ミリリットルを添加して室温で静置する。48時間後、籠を引き上げて、重量既知のアルミ皿(重量:C)に載せて、ドラフトチャンバー内で4時間放置する。この後、アルミ皿ごと105℃の乾燥器内で3時間乾燥させ、アルミ皿ごと乾燥重量(重量:Dg)を測定する。THF不溶分は次式により計算する。



THF不溶分(%) = (D - C - A) × 100 / B

【0078】(ガラス転移温度) THF不溶分測定用と同様に得られたフィルムを約2mm×約2mmの大きさに裁断し、その約10mgを用いて、示差走査熱量計(セイコー電子社製、モデルRDC220)により、初期温度-100℃、終了温度150℃、昇温速度10℃/分の条件で測定する。なお、本発明においては、第1段階単量体混合物及び第2段階単量体混合物をそれぞれ、別途重合して、それぞれ得られる重合体のガラス転移温度を測定する。

【0079】(重合体の表面酸基量、重合体ラテックスの水相酸基量) 蒸留水で洗浄した容量150ミリリットルのガラス容器に、固形分濃度を2%に調整した重合体ラテックス50gを入れ、溶液電導率計(京都電子工業社製: CM-117、使用セルタイプ: K-121)にセットして攪拌する。以後、攪拌は塩酸の添加が終了するまで継続する。重合体ラテックスの電気伝導度が2.5~3.0(mS)になるように、0.1規定の水酸化ナトリウム(和光純薬社製: 試薬特級)を重合体ラテックスに添加した後、6分経過後に電気伝導度を測定する(この値を測定開始時の電気伝導度とする)。0.1規定の塩酸(和光純薬社製: 試薬特級)を0.5ミリリットル添加して30秒後に電気伝導度を測定する。更に0.1規定の塩酸を0.5ミリリットル添加して30秒後に電気伝導度を測定する。この操作を、30秒間隔で、重合体ラテックスの電気伝導度が測定開始時の電気伝導度以上になるまで繰り返す。

【0080】得られた電気伝導度データを、縦軸: 電気伝導度(mS)、横軸: 添加した塩酸の累計量(ミリモル)としたグラフ上にプロットすると、図1のように3つの変曲点を有する塩酸量-電気伝導度曲線が得られる。3つの変曲点のX座標及び塩酸添加終了時のX座標を、値が小さい方から順にそれぞれP<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>、P<sub>3</sub>及びP<sub>4</sub>とし、X座標が零からP<sub>1</sub>まで、P<sub>1</sub>からP<sub>2</sub>まで、P<sub>2</sub>からP<sub>3</sub>まで及びP<sub>3</sub>からP<sub>4</sub>まで、の4つの区分内のデータについて、それぞれ、最小二乗法により近似直線L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>及びL<sub>4</sub>を求める。L<sub>1</sub>とL<sub>2</sub>との交点のX座標をA<sub>1</sub>(ミリモル)、L<sub>2</sub>とL<sub>3</sub>との交点のX座標をA<sub>2</sub>(ミリモル)、L<sub>3</sub>とL<sub>4</sub>との交点のX座標をA<sub>3</sub>(ミリモル)とする。

【0081】重合体1g当りの表面酸基量及び重合体1g当りの水相酸基量は、それぞれ、式(a)及び式(b)から、塩酸換算したミリ当量として、与えられる。

(a) 重合体1g当りの表面の酸基量 = A<sub>2</sub> - A<sub>1</sub>

(b) 重合体1g当りの水相中の酸基量 = A<sub>3</sub> - A<sub>2</sub>

【0082】(水溶性成分の量) 有効過面積が240cm<sup>2</sup>の分画分子量30万のフィルターを取り付けた限外過装置(MILLIPORE社製; ミニタンシステム XX42MOT60)に、固形分濃度を10%に調

整した重合体ラテックス500gを循環レート250ミリリットル/分で循環させ、重合体ラテックスの固形分濃度が25%になったら循環を終了する。得られた濾液を105℃の乾燥器内で8時間乾固して残存する水溶性成分の重量を測定し、過前の重合体ラテックスの固形分に対する割合として求める。

【0083】[防湿性紙の評価方法] 実施例における防湿性紙の作成方法並びに防湿性及び離解性の評価方法は下記のとおりである。

【0084】(試験用防湿性紙の作成) 塗被用組成物を、坪量が80g/m<sup>2</sup>のクラフト紙の片面に、乾燥重量が30g/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーバーを用いて塗布した後、110℃の熱風式乾燥器内で1分間乾燥する。得られた防湿性紙を温度23℃、相対湿度65%の恒温恒湿室内で一晩放置して試験用防湿性紙を得る。

【0085】(防湿性) 透湿度水蒸気透過度試験法(JIS Z 0208: カップ法 B法)に準拠して、試験用防湿性紙の透湿度を測定する。透湿度が150(g/m<sup>2</sup>/24時間)以下であれば、防湿性が優れており、130(g/m<sup>2</sup>/24時間)以下であれば、更に防湿性が優れている。100(g/m<sup>2</sup>/24時間)以下であれば、防湿性が特に優れている。

【0086】(離解性) 試験用防湿性紙を裁断して、5cm×5cmの大きさの試験片を作製する。この試験片を合計で10gとなる枚数だけ(約36枚、重量を10gとするため、枚数の端数が必要こともある。)、20℃の水道水500gを入れた家庭用ミキサーに投入して2分間攪拌する。得られたスラリーを取り出し、手抄きして20cm×25cmの大きさのパルプシートを得る。このシートを120℃の熱風循環式乾燥器に20分間入れて乾燥させた後、シート中に存在する防湿性組成物片、紙片等(未離解物という。これらは、試験用防湿性紙をミキサーで離解したときに十分には離解しなかったものである。)の最大のものについて計測を行い、下記の基準で離解性を判定する。

○: 最大の未離解物の最大直径が2mm未満(離解性が優れている。)

△: 最大の未離解物の最大直径が2~5mm(離解性がやや劣る。)

×: 最大の未離解物の最大直径が5mm超(離解性が劣る。)

【0087】(実施例1~6) 攪拌機付きの耐圧容器にイオン交換水58部、ラウリル硫酸ナトリウム0.2部、表1に示す第2段階単量体混合物(ブタジエンを除く)及び連鎖移動剤を仕込んだ後、内部を窒素で置換して、表1の第2段階単量体混合物の欄に示す量のブタジエンを仕込み、乳化して第2段階単量体混合物のエマルジョンを得た。更に、別の容器にイオン交換水9.5部で過硫酸カリウム0.5部を溶解し、過硫酸カリウム5%水溶液を調製した。

【0088】温度検出センサーと攪拌機付きの重合容器に、イオン交換水170部、ラウリル硫酸ナトリウム0.3部、重亜硫酸ナトリウム0.5部及び表1に示す第1段階単量体混合物（ブタジエンを除く）と連鎖移動剤を仕込んだ後、内部を窒素で置換して、表1の第1段階単量体混合物の欄に示した量のブタジエンを仕込み、攪拌乳化した後、内部を40℃に昇温後、過硫酸カリウム5%水溶液を10部添加して反応を開始した。温度を40℃に保ったまま、第1段階単量体混合物を6時間重合させた後、反応温度を70℃に高めて、上記第2段階単量体混合物の単量体混合物のエマルジョンと過硫酸カリウムの5%水溶液を別々のポンプを用いて、いずれも4時間かけて添加した。エマルジョン及び過硫酸カリウム5%水溶液の添加終了後、反応温度を85℃に高めて4時間反応を継続した後、反応停止剤を添加して重合を終了した。得られたラテックスから未反応単量体を除去した後、複合構造重合体ラテックスのpH及び濃度を調

整して、固形分濃度が50%、pHが7の複合構造重合体ラテックスを得た。得られたラテックスの特性を表1に示す。

【0089】（実施例7～12）実施例1～6で得た複合構造重合体ラテックスの固形分100重量部に対し、カオリクレー（エンゲルハルド社製、UW90）100部を混合して攪拌し、更にイオン交換水を添加して固形分濃度を50%に調整して防湿性紙用組成物を得た。この組成物を、坪量80g/m<sup>2</sup>のクラフト紙の片面に、乾燥重量が30g/m<sup>2</sup>となるようにワイヤーバーを用いて塗布した。次いで、110℃の熱風乾燥器内で1分間乾燥した後、温度23℃、相対湿度65%の恒温恒湿室内で一夜放置した。この防湿性紙の透湿度と離解性の評価結果を表1に示す。

【0090】

【表1】

| 表1                      |                              |  | 実 施 例     |       |       |       |       |       |
|-------------------------|------------------------------|--|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                         |                              |  | 1         | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     |
| 第1段階単量体混合物              | ブタジエン (部)                    |  | 57        | 44    | 60    | 60    | 57    | 57    |
|                         | スチレン (部)                     |  | 38        | 54    | 0     | 30    | 38    | 38    |
|                         | アクリロニトリル (部)                 |  | 0         | 0     | 35    | 0     | 0     | 0     |
|                         | メタクリル酸 (部)                   |  | 5         | 0     | 5     | 10    | 5     | 5     |
|                         | アクリル酸 (部)                    |  | 0         | 2     | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                         | t-DM(*) (部)                  |  | 0.3       | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   |
| 第1段階共重合体のガラス転移温度 (℃)    |                              |  | -25       | -9    | -29   | -26   | -25   | -25   |
| 第2段階単量体混合物              | ブタジエン (部)                    |  | 40        | 40    | 42    | 37    | 35    | 42    |
|                         | スチレン (部)                     |  | 45        | 45    | 38    | 43    | 45    | 32    |
|                         | メタクリル酸メチル (部)                |  | 0         | 0     | 0     | 0     | 10    | 0     |
|                         | メタクリル酸 (部)                   |  | 15        | 15    | 20    | 20    | 10    | 25    |
|                         | アクリル酸 (部)                    |  | 0         | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     |
|                         | t-DM(*) (部)                  |  | 0.2       | 0.2   | 0.3   | 0.3   | 0.2   | 0.4   |
| 第2段階単量体共重合体のガラス転移温度 (℃) |                              |  | 15        | 15    | 11    | 27    | 21    | 23    |
| 第1段階/第2段階単量体混合物比率       |                              |  | 40/60     | 50/50 | 50/50 | 60/40 | 30/70 | 60/40 |
| ラテックス及び共重合体の特性          | THF不溶分 (%)                   |  | 90        | 87    | 85    | 85    | 94    | 72    |
|                         | 水溶性成分 (%)                    |  | 1.0       | 1.2   | 1.0   | 1.2   | 1.3   | 2.2   |
|                         | 酸基量                          |  |           |       |       |       |       |       |
|                         | 表面の酸基量 (ミリ当量)                |  | 1.0       | 1.8   | 1.5   | 1.7   | 0.8   | 2.0   |
|                         | 水相中の酸基量 (ミリ当量)               |  | 0.1       | 0.4   | 0.2   | 0.2   | 0.1   | 0.4   |
|                         |                              |  | 合計 (ミリ当量) | 1.1   | 2.2   | 1.7   | 1.9   | 2.4   |
| 防湿紙の特性                  |                              |  | 実 施 例     |       |       |       |       |       |
|                         |                              |  | 7         | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    |
| 塗工量 (g/m <sup>2</sup> ) |                              |  | 30        | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |
|                         | 透湿度 (g/m <sup>2</sup> /24時間) |  | 95        | 100   | 95    | 95    | 98    | 100   |
|                         | 離解性                          |  | ○         | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |

\* : t-ドデシルメルカプタン

【0091】（比較例1～6）単量体組成等を表3に示したように変えたほかは実施例1と同様にして、固形分濃度が50%、pHが7の複合構造重合体ラテックスを得た。得られたラテックスの特性を表2に示す。

（比較例7）実施例3において第1段階重合及び第2段階重合で使用した全単量体の全量を使用して1段階で重合を終了した。得られたラテックスの特性を表2に示

す。

（比較例8～14）比較例1～7で得た重合体ラテックスを用いて実施例7～12と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

【0092】

【表2】

表2

|                          |                              | 比較例   |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                          |                              | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| 第1段階単量体混合物               | ブタジエン (部)                    | 36    | 60    | 60    | 60    | 60    | 60    | 51    |
|                          | スチレン (部)                     | 59    | 30    | 30    | 20    | 20    | 20    | 19    |
|                          | アクリロニトリル (部)                 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 17.5  |
|                          | メタクリル酸 (部)                   | 5     | 10    | 10    | 20    | 20    | 20    | 12.5  |
|                          | アクリル酸 (部)                    |       |       |       |       |       |       |       |
| t-DM (*) (部)             |                              | 0.2   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   | 0.3   |
| 第1段階共重合体のガラス転移温度 (°C)    |                              | 12    | -26   | -26   | -16   | -16   | -16   | -9    |
| 第2段階単量体混合物               | ブタジエン (部)                    | 37    | 50    | 25    | 40    | 33    | 42    | 0     |
|                          | スチレン (部)                     | 43    | 30    | 55    | 15    | 55    | 20    | 0     |
|                          | メタクリル酸メチル (部)                | 0     | 0     | 0     | 25    | 10    | 0     | 0     |
|                          | メタクリル酸 (部)                   | 20    | 20    | 20    | 20    | 2     | 38    | 0     |
|                          | アクリル酸 (部)                    |       |       |       |       |       |       |       |
| t-DM (*) (部)             |                              | 0.3   | 0.4   | 0.4   | 0.4   | 0.2   | 0.4   | 0     |
| 第2段階単量体共重合体のガラス転移温度 (°C) |                              | 27    | 0     | 57    | 21    | 15    | 39    | 0     |
| 第1段階/第2段階単量体混合物比率        |                              | 40/60 | 25/75 | 55/45 | 50/50 | 50/50 | 50/50 | 100/0 |
| ラテックス及び共重合体の特性           | THI:不溶分 (%)                  | 78    | 91    | 82    | 84    | 82    | 89    | 89    |
|                          | 水溶性成分 (%)                    | 1.3   | 1.2   | 1.2   | 1.3   | 0.6   | 1.9   | 1.3   |
|                          | 酸基量                          |       |       |       |       |       |       |       |
|                          | 表面の酸基量 (ミリ当量)                | 1.8   | 1.6   | 1.7   | 1.8   | 0.2   | 2.5   | 1.8   |
|                          | 水相中の酸基量 (ミリ当量)               | 0.3   | 0.2   | 0.3   | 0.3   | 0.1   | 0.5   | 0.3   |
| 合計 (ミリ当量)                |                              | 2.1   | 1.8   | 2     | 2.1   | 0.3   | 3     | 2.1   |
|                          |                              | 比較例   |       |       |       |       |       |       |
|                          |                              | 8     | 9     | 10    | 11    | 12    | 13    | 14    |
| 防湿紙の特性                   | 塗工量 (g/m <sup>2</sup> )      | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    | 30    |
|                          | 透湿度 (g/m <sup>2</sup> /24時間) | 130   | 100   | 200   | 120   | 350   | 300   | 120   |
|                          | 離解性                          | △     | ×     | ○     | ×     | ×     | ○     | ×     |

\*: t-ドデシルメルカプタン

【0093】表2の防湿性紙の評価結果より、比較例の防湿性紙について以下のことがわかる。得られる重合体のガラス転移温度が0℃を超える単量体混合物を第1段階単量体として使用した比較例1で得られるラテックスを使用した比較例8の防湿性紙は、防湿性は一定レベルにあるが、離解性はよくない。得られる重合体のガラス転移温度が10℃未満の単量体混合物を第2段階単量体として使用した比較例2で得られるラテックスを使用した比較例9の防湿性紙は、防湿性は優れているが離解性が悪い。得られる重合体のガラス転移温度が50℃を超える単量体混合物を第2段階単量体として使用した比較例3で得られるラテックスを使用した比較例10の防湿性紙は、優れた離解性を示すものの、防湿性に劣る。

【0094】第2段階重合に使用する芳香族ビニル単量体の使用量が、本発明で規定した範囲より少ない比較例4の重合体ラテックスを用いた比較例11の防湿性紙は、一定レベルの防湿性を有するものの、離解性が劣る。酸基含有エチレン性不飽和単量体含有量が本発明で規定した範囲より少ない第2段階単量体混合物を使用した比較例5のラテックスを使用して得られた比較例12の防湿性紙は、では、防湿性も離解性も劣る防湿性紙しか得られない。酸基含有エチレン性不飽和単量体含有量が本発明で規定した範囲より多い第2段階単量体混合物を使用した比較例6で得られたラテックスを使用して得られた比較例13の防湿性紙は、離解性に優れるものの、防湿性が劣る。重合を一段階で行った比較例7で得られたラテックスを使用して得られた比較例14の防湿性紙は、防湿性は一定レベルにあるが、離解性はよくない。

【0095】これに対して、本発明の重合体ラテックスを用いた実施例7～実施例12の防湿性紙は、優れた防湿性と離解性を有していることがわかる。

【0096】

【発明の効果】本発明によれば、防湿性と離解性が優れた防湿性紙、そのような防湿性紙の製造に用いる防湿性紙用重合体ラテックス及びその重合体ラテックスと顔料とを含有する防湿性紙用組成物を得ることができる。

【0097】本発明の好ましい実施態様は、以下のとおりである。

(1) 脂肪族共役ジオレフィン系単量体40～100重量%、酸基含有エチレン性不飽和単量体を0～35重量%、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体0～60重量%から成る単量体混合物であって、これを重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃未満である単量体混合物(A)20～70重量部を重合して得られる重合体ラテックスの存在下に、脂肪族共役ジオレフィン系単量体15～50重量%、芳香族ビニル単量体25～75重量%、酸基含有エチレン性不飽和単量体5～35重量%、及びこれらと共重合可能な他のオレフィン系単量体0～55重量%から成る単量体混合物であって、これを重合して得られる重合体のガラス転移温度が10℃以上、50℃未満である単量体混合物(B)80～30重量部〔但し、(A)+(B)=100重量部である。〕を重合してなる複合構造重合体ラテックスであることを特徴とする防湿性紙用重合体ラテックス。

【0098】(2) 単量体混合物(A)における脂肪族共役ジオレフィン系単量体が、1, 3-ブタジエンである(1)に記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 3 ) 単量体混合物 ( A ) における脂肪族共役ジオレフィン系単量体の使用量比率が、好ましくは 40~65 重量%である ( 1 ) 又は ( 2 ) に記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

【 0099 】 ( 4 ) 単量体混合物 ( A ) における酸基含有エチレン性不飽和単量体が、カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体である ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 5 ) 単量体混合物 ( A ) における酸基含有エチレン性不飽和単量体が、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体である ( 1 ) ~ ( 4 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 6 ) 単量体混合物 ( A ) における酸基含有エチレン性不飽和単量体が、メタクリル酸である ( 1 ) ~ ( 5 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 7 ) 単量体混合物 ( A ) における酸基含有エチレン性不飽和単量体の使用量が、全単量体に対して、好ましくは 2~10 重量%である ( 1 ) ~ ( 6 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

【 0100 】 ( 8 ) 単量体混合物 ( A ) を重合して得られる重合体のガラス転移温度が、好ましくは -10℃以下である ( 1 ) ~ ( 7 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 9 ) 単量体混合物 ( B ) における脂肪族共役ジオレフィン系単量体が、1,3-ブタジエンである ( 1 ) ~ ( 8 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 10 ) 単量体混合物 ( B ) における脂肪族共役ジオレフィン系単量体の使用量比率が、好ましくは 20~45 重量%である ( 1 ) ~ ( 9 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

【 0101 】 ( 11 ) 単量体混合物 ( B ) における芳香族ビニル単量体が、スチレンである ( 1 ) ~ ( 10 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 12 ) 単量体混合物 ( B ) における芳香族ビニル単量体の使用量比率が、好ましくは 30~65 重量%である ( 1 ) ~ ( 11 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 13 ) 単量体混合物 ( B ) における酸基含有エチレン性不飽和単量体が、カルボン酸基含有エチレン性不飽和単量体である ( 1 ) ~ ( 12 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

【 0102 】 ( 14 ) 単量体混合物 ( B ) における酸基含有エチレン性不飽和単量体が、エチレン性不飽和モノカルボン酸単量体である ( 1 ) ~ ( 13 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 15 ) 単量体混合物 ( B ) における酸基含有エチレン性不飽和単量体が、メタクリル酸である ( 1 ) ~ ( 14 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 16 ) 単量体混合物 ( A ) における酸基含有エチレン

性不飽和単量体の使用量が、全単量体に対して、好ましくは 10~30 重量%である ( 1 ) ~ ( 15 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

【 0103 】 ( 17 ) 単量体混合物 ( B ) を別途単独で重合して得られる重合体のガラス転移温度が、好ましくは 10℃以上、30℃以下である ( 1 ) ~ ( 16 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 18 ) 単量体混合物 ( A ) と単量体混合物 ( B ) との比率が、好ましくは、25/75~65/35である ( 1 ) ~ ( 17 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 19 ) 複合構造重合体ラテックスを構成する重合体のテトラヒドロフラン不溶分が、70 重量%以上、好ましくは 70~95 重量%である ( 1 ) ~ ( 18 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

【 0104 】 ( 20 ) 複合構造重合体の表面に結合又は吸着した酸基量と複合構造重合体ラテックスの水相中の酸基量との合計が、塩酸当量換算で、複合構造重合体 1 g 当たり 0.4~3.5 ミリ当量、好ましくは 0.6~3.5 ミリ当量である ( 1 ) ~ ( 19 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 21 ) 複合構造重合体の表面に結合又は吸着した酸基量が、塩酸当量換算で、複合構造重合体 1 g 当たり 0.4 ミリ当量以上である ( 1 ) ~ ( 20 ) に記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

【 0105 】 ( 22 ) 複合構造重合体ラテックス中の水溶性成分の量が、3 重量%以下、更に好ましくは 2.5 重量%以下である ( 1 ) ~ ( 21 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 23 ) 単量体混合物 ( B ) の重合開始時における単量体混合物 ( A ) の重合転化率が、70%以上、好ましくは 90%以上である ( 1 ) ~ ( 22 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックス。

( 24 ) ( 1 ) ~ ( 23 ) のいずれかに記載の防湿性紙用重合体ラテックスと顔料とを含有する防湿性紙用組成物。

【 0106 】 ( 25 ) 顔料の使用量が、複合構造重合体ラテックスの固形分 100 重量部に対して、10~500 重量部、好ましくは 30~300 重量部である ( 24 ) に記載の防湿性紙用組成物。

( 26 ) 防湿性紙用組成物が、複合構造重合体ラテックスの固形分 100 重量部に対して、ワックスを 50 重量部以下含有するものである ( 24 ) 又は ( 25 ) のいずれかに記載の防湿性紙用組成物。

( 27 ) 防湿性紙用組成物の固形分濃度が、30~70 重量%、好ましくは 40~70 重量%である ( 24 ) ~ ( 26 ) のいずれかに記載の防湿性紙用組成物。

【 0107 】 ( 28 ) ( 24 ) ~ ( 27 ) のいずれかに記載の防湿性紙用組成物を原紙に、乾燥重量で、片面 10~40 g/m<sup>2</sup>、好ましくは 15~35 g/m<sup>2</sup> 塗被

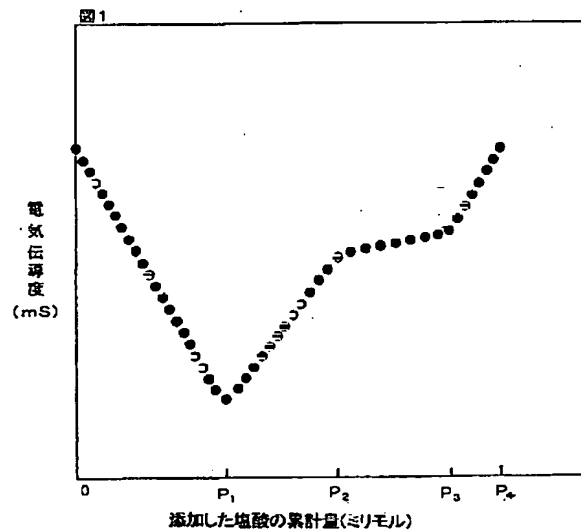
してなる防湿性紙。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、重合体の表面酸基量及び重合体ラテッ

クスの水相酸基量の測定方法に従って、重合体ラテックスに塩酸を添加していくときの重合体ラテックスの電気伝導度の変化を示す。

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BN141 BN151 BN161 DE136  
DE146 DE236 DG046 DJ016  
DJ036 DJ046 DJ056 FD096  
GK04 HA07  
4J026 AA17 AA18 AA20 AA21 AA43  
AA45 AA46 AA53 AA55 AA56  
AA57 AA62 AA63 AA67 AA68  
AA69 AA71 BA05 BA06 BA07  
BA25 BA26 BA27 BA28 BA30  
BA31 BA32 BA41 BA42 BA46  
BA47 BA49 BB01 BB04 BB07  
DA04 DA14 DA17 DB04 DB14  
DB17 GA01 GA08  
4L055 AG27 AG63 AG71 AG74 AG76  
AG97 AH02 AH23 AH37 AJ04  
BE08 EA20 EA32 FA30 GA47